

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2005年8月18日 (18.08.2005)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2005/076080 A1(51)国際特許分類⁷:

G03F 7/027

(74)代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.);
〒1040061 東京都中央区銀座一丁目10番6号銀座
ファーストビル 創英國際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号:

PCT/JP2004/012816

(22)国際出願日:

2004年9月3日 (03.09.2004)

(81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25)国際出願の言語:

日本語

(26)国際公開の言語:

日本語

(30)優先権データ:

特願2004-029266 2004年2月5日 (05.02.2004) JP

(84)指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

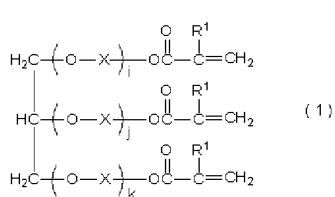
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 石川 力 (ISHIKAWA, Chikara) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号日立化成工業株式会社山崎事業所内 Ibaraki (JP). 渡辺 満明 (WATANABE, Mitsuaki) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 笹原 直樹 (SASAHARA, Naoki) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目13番1号日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54)Title: PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE ELEMENT COMPRISING THE SAME, PROCESS FOR PRODUCING RESIST PATTERN, AND PROCESS FOR PRODUCING PRINTED WIRING BOARD

(54)発明の名称: 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法

(57)Abstract: A photosensitive resin composition which comprises (A) a binder polymer, (B) one or more photopolymerizable compounds each having at least one polymerizable, ethylenically unsaturated group per molecule, and (C) a photopolymerization initiator, wherein the ingredient (B) comprises a compound represented by the following general formula (1). (Chemical formula 1) (1) (In the formula, the three R¹'s each independently represents hydrogen or methyl; the three X's each independently represents C₂₋₆ alkylene; and i, j, and k each independently is an integer of 1 to 14.)(57)要約: (A) バインダポリマー、(B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、及び (C) 光重合性開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物であって、(B) 成分が下記一般式(2)で表される化合物を含有する、感光性樹脂組成物。【化1】(式中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つのXは各々独立に炭素数2~6のアルキレン基を示し、i、j及びkは、各々独立に1~14の整数である。)

WO 2005/076080 A1

明 細 書

感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの
製造法及びプリント配線板の製造法

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの
製造法及びプリント配線板の製造法に関する。

背景技術

[0002] 従来、プリント配線板、金属の精密加工等の分野に用いられるレジストとして支持体
と感光性樹脂組成物の層(感光層)とからなる感光性エレメントが用いられている。感
光性エレメントは、一般に支持体上に感光性樹脂組成物の層を積層し、多くの場合、
更に、該感光性樹脂組成物の層上に保護用のフィルム(保護フィルム)を積層するこ
とにより形成される。

[0003] 感光性エレメントの用途は、大きく分けると、回路形成用及びソルダレジスト用の2
種類に分けられる。

[0004] 回路形成用の感光性エレメントは、サブトラクティブ法又はエッチドフォイル法と呼
ばれる方法により回路を形成する際に用いられる。サブトラクティブ法とは、表面とス
ルーホールの内壁が銅層で覆われたガラスエポキシ基板等の回路形成用基板を用
い、余分な銅をエッチングにより取り除いて回路を形成する方法であり、この方法はさ
らにテンディング法と呼ばれる方法及びめっき法と呼ばれる方法に分けられる。

[0005] テンディング法とは、チップ部品搭載のための銅スルーホールをレジスト膜で保護し
、エッチング、レジスト膜剥離を経て回路形成を行うものであり、このためレジスト膜強
度は強いことが望ましい。一方、めっき法とは、テンディング法とは逆に、スルーホー
ル部及び回路となるべき部分以外の部分をレジスト膜で被覆し、レジスト膜で覆われ
ていない部分の銅表面を半田めっきし、レジスト膜を剥離して、半田めっきのパター
ンを形成し、この半田めっきのパターンをエッチング液に対するレジストとしてエッチ
ングを行い、回路の形成を行うものである。

[0006] テンディング法においては、エッチング液をレジスト膜と銅との間に浸潤させないと

めに、レジスト及び銅間に密着性が重要である。レジスト及び銅間にエッチング液が浸潤すると、回路形成を所望する部分の銅がエッチングされてしまい、回路の断線などが起こる。

[0007] テンティング法と同様にめっき法においても、めっきをレジスト及び銅間に潜らせないために、レジストと銅の密着性が重要である。レジストと銅の間にめっきが潜ると、所望しない部分にもめっきのパターンが形成されてしまい、その後のエッチングにおいて回路形成を所望しない部分の銅が残存することになる。

[0008] サブトラクティブ法により、感光性エレメントを用いてプリント配線板を作製する方法は、概して次の通りである。

[0009] まず保護フィルムを剥離した後、銅張積層板等の回路形成用基板上に、感光性エレメントを積層する。次に、必要により支持体を剥離し、配線パターンマスクフィルム等のポジ又はネガフィルムを通して露光し、露光部のレジストを硬化させる。露光後に支持体がある場合は必要に応じて支持体を剥離し、現像液により未露光部分の感光性樹脂組成物の層を溶解又は分散除去し、回路形成用基板上に硬化レジスト画像を形成する。感光性樹脂組成物の層としては、現像液としてアルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型と、有機溶剤を用いる溶剤現像型が知られている。これらのうち、近年環境問題ないし費用の点からアルカリ現像型感光性エレメントの需要が伸びている。現像液は、通常、ある程度感光性樹脂組成物の層を溶解する能力がある限り使用され、使用時には現像液中に感光性樹脂組成物が溶解又は分散される。

[0010] また、露光、現像により形成された硬化レジスト膜はエッチングにより剥離除去されるか、あるいはめっき後に水酸化ナトリウム等のアルカリ水溶液を用いて剥離除去される。剥離速度は作業性、取扱性及び生産性の観点から速いことが好ましい。

[0011] さらに、近年プリント配線の高密度化に伴い、銅基板とパターン形成された感光性樹脂組成物との接触面積が小さくなっているため、現像、エッチング又はめっき処理工程において優れた接着力、機械強度、耐薬品性、柔軟性等が要求されると共に解像度が要求される。これらの特性のうち、耐薬品性を向上させるのに、例えば、スチレン系単量体を共重合したバインダーポリマーを用いた感光性樹脂組成物から得られるレジスト硬化膜が、特許文献1～5に記載されている。

[0012] これらの文献に記載のレジスト硬化膜は耐薬品性を向上させているため、その機械強度は向上する。しかしながら、これらのレジスト硬化膜は柔軟性が低下し、機械的衝撃性に劣る傾向がある。したがって、プリント配線板の製造工程において、レジスト硬化膜の破損により剥離等が生じるため、結果として、これらの文献に記載の感光性樹脂組成物は高密度化及び高解像度化に十分対応できないものである。

[0013] また、特許文献6には、感光性樹脂組成物の材料として、ポリエチレングリコール鎖が単独であるアクリレート系化合物が開示されているが、ポリエチレングリコール鎖が単独であると親水性が強すぎるためテント信頼性やレジスト形状の悪化等の不具合が発生する。また、感光性樹脂組成物の材料としてポリプロピレングリコール鎖が単独であるアクリレート化合物を用いると、解像度が向上せず、且つアルカリ現像液中で分離しやすく、スカム発生の原因となり、基板に付着するとショート、断線の原因となる問題点がある。よって、このようなアクリレート系化合物を用いても、プリント配線板の高密度化及び高解像度化には十分対応できない。

[0014] 以上の記載からも明らかなように、プリント配線板の高密度化及び高解像度化に十分対応するためには、従来よりも優れた密着性を有するレジスト硬化膜が必要となる。

特許文献1:特公昭54-25957号公報

特許文献2:特公昭55-38961号公報

特許文献3:特開平2-289607号公報

特許文献4:特開平4-285960号公報

特許文献5:特開平4-347859号公報

特許文献6:特開平5-232699号公報

発明の開示

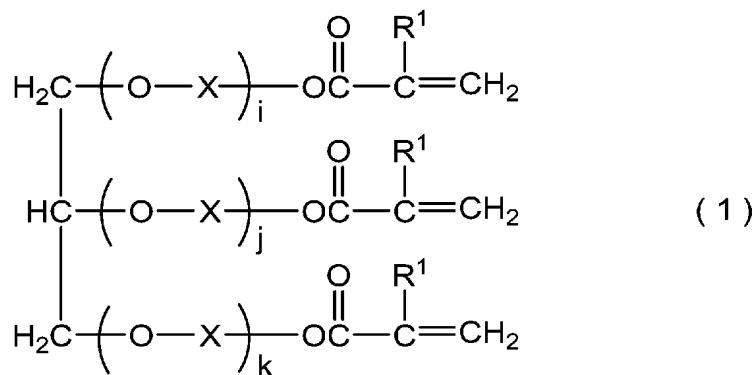
発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明の課題は、プリント配線板の高密度化及び高解像度化に十分対応するために、特に十分に密着性に優れるレジスト硬化膜を与えることができる感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は、上記課題を解決するために、(A)バインダポリマー、(B)分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、及び(C)光重合性開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物であって、(B)成分が下記一般式(1)で表される化合物を含有する感光性樹脂組成物を提供するものである。

[化1]



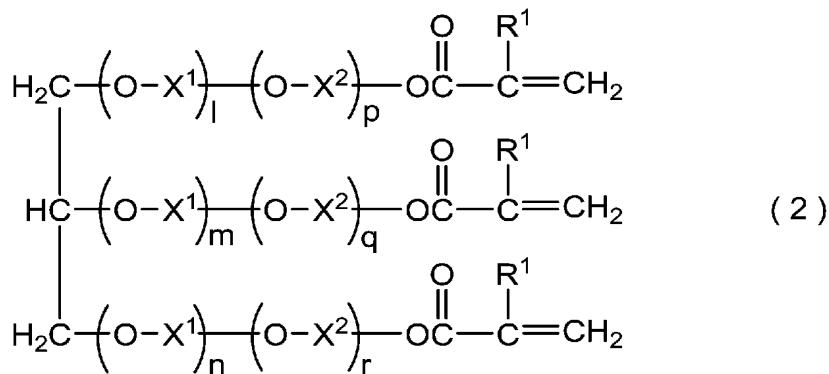
[0017] ここで、式(1)中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つのXは各々独立に炭素数2-6のアルキレン基を示し、i、j及びkは、各々独立に1-14の整数である。

[0018] このような感光性樹脂組成物は、プリント配線の高密度化及び高解像度化に有用である。また、かかる感光性樹脂組成物は、密着性の他、光感度、解像度、機械強度及び柔軟性に優れる感光性エレメントを提供することができる。

[0019] また、(B)成分において、アルキレン基がエチレン基又はプロピレン基であると、上記効果を一層有効かつ確実に発揮できるので好ましい。

[0020] 密着性を更に向上させる観点から、上記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(2)で表される化合物であると好ましい。

[化2]



[0021] ここで、式(2)中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つのX¹及び3つのX²は各々独立に炭素数2～6のアルキレン基を示し、1、m、n、p、q及びrは、各々独立に1～7の整数である。同一鎖上にあるX¹及びX²は互いに異なるアルキレン基であると好ましい。

[0022] プリント配線の更なる高密度化及び高解像度化を実現するためには、上記一般式(2)で表される化合物において、X¹及びX²のいずれか一方がエチレン基であり、他方がプロピレン基であると好ましく、X¹及びX²がそれぞれエチレン基及びプロピレン基であるとより好ましい。また、X¹がエチレン基であり、X²がプロピレン基以外のアルキレン基であってもよい。

[0023] 上記一般式(1)で表される化合物において、i、j及びkは、レジスト硬化膜の密着性の向上及び剥離時間の短縮化の観点から、1～7であると好ましい。同様の観点から、上記一般式(2)で表される化合物において、1、m、n、p、q及びrは、各々独立に1～3の整数であるとより好ましい。

[0024] 上記(A)成分の重量平均分子量は、10,000～95,000であると好ましい。このような(A)成分を(B)成分と併用することにより、解像度、密着性が更に向上する。

[0025] 本発明の感光性樹脂組成物は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対し、(A)成分の配合量が40～80重量部、(B)成分の配合量が20～60重量部、及び(C)成分の配合量が0.1～20重量部であると好ましい。組成物中の各成分がこのような数値範囲で配合されることにより、感光層の脆性が抑えられ、塗膜性が向上し、高い光感度が維持される傾向にある。

[0026] (B)成分の総量に対し、一般式(1)で表される化合物の配合割合は3～60重量%

であると、レジスト硬化膜の耐機械的衝撃性の維持及び剥離時間の短縮の見地から好ましい。

- [0027] 本発明は、支持体と、該支持体上に形成された上述の感光性樹脂組成物からなる感光層とを備える感光性エレメントを提供する。本発明の感光性エレメントは、プリント配線の高密度化及び高解像度化に十分対応できる他、密着性、光感度、機械強度及び柔軟性に優れるものである。
- [0028] 本発明の感光性エレメントにおいて、支持体の剥離容易性及び高解像度化の観点から、支持体の厚みが5ー25 μ mであることが好ましい。
- [0029] また、支持体のヘーズが0.001ー5.0であると好ましい。ヘーズがこの数値範囲内にあることで、解像度を高く維持できる。
- [0030] 本発明の感光性エレメントにおいて、感光層に対する波長365nmの紫外線の透過率が5ー75%であると、密着性及び解像度が更に向上するので好ましい。
- [0031] 本発明の感光性エレメントは、感光層上に更に保護フィルムを備えると、感光性エレメントの取り扱いが容易になり、生産性及び貯蔵保存性も向上するので好ましい。
- [0032] その保護フィルムの厚みは、廉価性及び保護フィルムの破れを防止する観点から5ー30 μ mであると好ましい。
- [0033] 保護フィルムのフィルム長手方向の引張強さが13MPa以上であり、及び／又は、保護フィルムのフィルム幅方向の引張強さが9MPa以上であると保護フィルムが破れ難くなるので好ましい。
- [0034] 本発明は、回路形成用基板上に、上述の感光性エレメントにおける感光層を積層し、その感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を光硬化せしめた後、感光層の露光部以外の部分を除去するレジストパターンの製造法を提供する。この際、感光性エレメントが保護フィルムを備える場合には、その保護フィルムを剥離すると同時に、回路形成用基板上に感光層を積層し、その感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を光硬化せしめた後、感光層の露光部以外の部分を除去する。かかるレジストパターンの製造法は、光感度、解像度、密着性、機械強度、柔軟性、作業性及び生産性に優れるものである。
- [0035] 本発明は、上述のレジストパターンの製造法によりレジストパターンの形成された回

路形成用基板を、エッチング又はめっきするプリント配線板の製造法を提供する。本発明のプリント配線板の製造法は、光感度、解像度、密着性、機械強度、柔軟性、環境性、作業性及び生産性に優れるものである。

発明の効果

[0036] 本発明によると、特に十分に密着性に優れるレジスト硬化膜を与えることができる感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]本発明の感光性エレメントの一実施形態を示す模式断面図である。

[図2]本発明のプリント配線板の製造法の一実施形態を示す工程図である。

符号の説明

[0038] 1…感光性エレメント、11…支持体、12…感光層、13…保護フィルム、20…絶縁板、30…金属箔、31…配線パターン、40…フォトマスク、41…透明部、42…非透明部、50…回路形成用基板、60…プリント配線板、121…硬化部、122…非硬化部。

発明を実施するための最良の形態

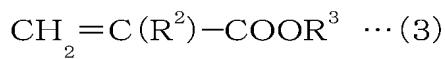
[0039] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。また、本明細書における「(メタ)アクリル酸」とは「アクリル酸」及びそれに対応する「メタクリル酸」を意味し、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」及びそれに対応する「メタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリロイル」とは「アクリロイル」及びそれに対応する「メタクリロイル」を意味し、「(メタ)アクリロキシ」とは「アクリロキシ」及びそれに対応する「メタクリロキシ」を意味する。

[0040] 本発明の感光性樹脂組成物は、(A)バインダポリマー、(B)分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、及び(C)光重合性開始剤を含有してなる。

[0041] (A) バインダーポリマーとしては、特に制限はなく、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。これらの中では、アルカリ現像性の見地から、アクリル系樹脂が好ましい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0042] 上記(A)バインダーポリマーは、例えば、重合性单量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記重合性单量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の α -一位若しくは芳香族環において置換されている重合可能なスチレン誘導体、ジアセトニアクリルアミド等のアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル-*n*-ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、 α -ブロモ(メタ)アクリル酸、 α -クロル(メタ)アクリル酸、 β -フリル(メタ)アクリル酸、 β -ースチリル(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマール酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。

[0043] 上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、下記一般式(3)で表される化合物、及びこれらの化合物のアルキル基に水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等が置換した化合物などが挙げられる。



ここで、式中、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 R^3 は炭素数1～12のアルキル基を示す。

[0044] 上記一般式(3)中の R^3 で示される炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基及びこれらの構造異性体等が挙げられる。上記一般式(3)で表される单量体としては、例えば、(メタ)アクリ

ル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸プロピルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸ペンチルエステル、(メタ)アクリル酸ヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸オクチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ノニルエステル、(メタ)アクリル酸デシルエステル、(メタ)アクリル酸ウンデシルエステル、(メタ)アクリル酸ドデシルエステル、等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0045] また、本発明における(A)成分であるバインダーポリマーは、アルカリ現像性の見地から、分子内にカルボキシル基を有することが好ましく、例えば、カルボキシル基を有する重合性单量体とその他の重合性单量体をラジカル重合させることにより製造することができる。また、本発明における(A)成分であるバインダーポリマーは、密着性、解像度、剥離特性、耐薬品性等の向上の見地からスチレン又はスチレン誘導体を重合性单量体として含有させることが好ましい。

[0046] 上記スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として、密着性、解像度及び剥離特性を共に良好にするには、スチレン又はスチレン誘導体の含有量を全重合性单量体中、2～40重量%とすることが好ましく、3～35重量%とすることがより好ましく、5～30重量%とすることが特に好ましく、7～25重量%とすることが極めて好ましい。この含有量が2重量%未満では、密着性及び解像度が劣る傾向があり、40重量%を超えると、剥離片が大きくなり、剥離時間が長くなる傾向がある。

[0047] 上記(A)バインダーポリマーの重量平均分子量は、耐現像液性の向上及び現像時間の短縮化の観点から、10,000～300,000であることが好ましく、20,000～300,000であることがより好ましく、40,000～150,000であることが更に好ましく、50,000～70,000であることが特に好ましく、55,000～65,000であることが極めて好ましく、約60,000であることが最も好ましい。この重量平均分子量が、10,000未満では耐現像液性が低下する傾向があり、300,000を超えると現像時間が長くなる傾向がある。なお、本明細書においてMwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による標準ポリスチレンの換算の重量平均分子量をいう。

[0048] 一方で、耐現像液性の向上及び解像度の向上等の観点からは、上記(A)バインダ

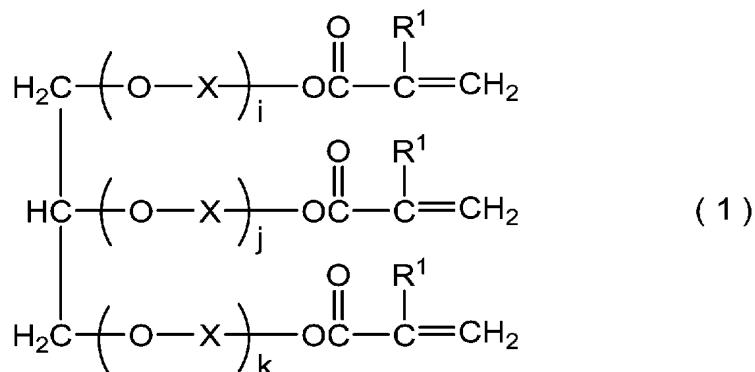
一ポリマーの重量平均分子量は、10,000～95,000であることが好ましく、10,000～60,000であることがより好ましく、20,000～50,000であることが更に好ましい。この重量平均分子量が、10,000未満では耐現像液性が低下する傾向があり、95,000を超えると解像度が低下する傾向がある。

[0049] 上記(A)バインダーポリマーの酸価は、30～250mgKOH/gであることが好ましく、50～200mgKOH/gであることがより好ましい。この酸価が30mgKOH/g未満では現像時間が遅くなる傾向があり、250mgKOH/gを超えると光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向がある。

[0050] これらの(A)バインダーポリマーは、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。2種類以上を組み合わせて使用する場合のバインダーポリマーとしては、例えば、異なる共重合成分からなる2種類以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の2種類以上のバインダーポリマー、異なる分散度の2種類以上のバインダーポリマーなどが挙げられる。

[0051] 本発明における(B)分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物は、下記一般式(1)で表される化合物を必須成分として含有する。

[化3]



[0052] 式(1)中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、解像度向上の見地から水素原子であることが好ましい。

[0053] また、式(1)中、3つのXは各々独立に炭素数2～6のアルキレン基を示す。炭素数2～6のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブ

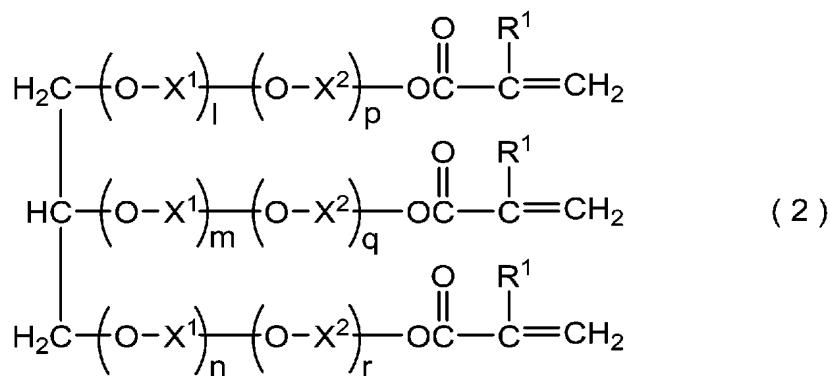
チレン基、アミレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。ここで、ブチレン基、アミレン基及びヘキシレン基には異性体構造が存在するが、本発明に使用されるものは1つの構造に限定されるものではない。

[0054] 密着性向上及び剥離時間短縮の見地、並びにプリント配線板の製造に用いた場合のプリント配線板の更なる高密度化及び高解像度化の見地から、上記アルキレン基はエチレン基又はプロピレン基であることが好ましい。

[0055] 上記式(1)中、i、j及びkは、各々独立に1～14の整数である。更なる密着性向上及び剥離時間短縮の見地から、i、j及びkは、各々独立に、1～12の整数であると好ましく、1～8の整数であるとより好ましく、1～7の整数であると更に好ましく、1～6の整数であると特に好ましく、1～3の整数であると極めて好ましい。

[0056] 上記一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(2)で表される化合物であると、レジスト硬化膜の密着性が更に向上するので好ましい。

[化4]



[0057] 式(2)中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、解像度向上の見地から水素原子であることが好ましい。

[0058] また、式(2)中、3つのX¹及び3つのX²は各々独立に炭素数2～6のアルキレン基を示す。炭素数2～6のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、アミレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。ここで、ブチレン基、アミレン基及びヘキシレン基には異性体構造が存在するが、本発明に使用されるものは1つの構造に限定されるものではない。

[0059] 密着性向上及び剥離時間短縮の見地、並びにプリント配線板の製造に用いた場

合のプリント配線板の更なる高密度化及び高解像度化の見地から、 X^1 及び X^2 のいずれか一方がエチレン基であり、他方がプロピレン基であるとより好ましく、 X^1 及び X^2 がそれぞれエチレン基及びプロピレン基であると更に好ましい。

[0060] 同一鎖上にある X^1 及び X^2 は、互いに異なるアルキレン基であるとよい。ここで、式(2)において、 $-(O-X^1)_1$ の X^1 及び $-(O-X^2)_p$ の X^2 、 $-(O-X^1)_m$ の X^1 及び $-(O-X^2)_q$ の X^2 、並びに $-(O-X^1)_n$ の X^1 及び $-(O-X^2)_r$ の X^2 が「同一鎖上にある X^1 及び X^2 」に該当する。

[0061] 上記式(2)中、 l 、 m 、 n 、 p 、 q 及び r は、各々独立に1～7の整数である。更なる密着性向上及び剥離時間短縮の見地から、 l 、 m 、 n 、 p 、 q 及び r は、各々独立に、1～6の整数であると好ましく、1～4の整数であるとより好ましく、1～3の整数であると特に好ましい。

[0062] また、式(2)中、 $-(O-X^1)$ 及び $-(O-X^2)$ の繰り返し単位がそれぞれ2以上の時、2つ以上の X^1 及び2つ以上の X^2 は、各々同一でも相違していてもよい。2つ以上の X^1 及び2つ以上の X^2 が各々2種以上のアルキレン基で構成される場合、2種以上の $-(O-X^1)$ 及び $-(O-X^2)$ は、ランダムに存在していてもよいし、ブロック的に存在していてもよい。

[0063] また、本発明において、上記一般式(2)で表される化合物と、その他の分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物を組み合わせて使用することができる。上記一般式(2)で表される化合物以外の分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、特に制限はないが、例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、ノニルフェニルジオキシアルキレン(メタ)アクリレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β '-(メタ)アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β '-(メタ)アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0064] 2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば

、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシトリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘプタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシオクタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシノナエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシトリデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシシンドデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパン等が挙げらる。これらは1種類を単独で又は2種類以上の組み合わせて使用される。

[0065] 2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業株式会社製、商品名)として商業的に入手可能であり、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-1300(新中村化学工業株式会社製、商品名)として商業的に入手可能である。

[0066] 本発明における(C)成分の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトンともいう。)、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン等の芳香族ケトン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン、9, 10-フェナントラキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化

合物、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物等が挙げられる。

[0067] また、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体において、2つの2, 4, 5-トリアリールイミダゾールのアリール基の置換基は同一で対称な化合物を与えてよいし、相違して非対称な化合物を与えてよい。また、ジエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸との組み合わせのように、チオキサントン系化合物と3級アミン化合物とを組み合わせてもよい。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0068] 上記(A)バインダーポリマーの配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、40～80重量部とすることが好ましく、45～70重量部とすることがより好ましい。この配合量が40重量部未満では光硬化物が脆くなり易く、感光性エレメントとして用いた場合に、塗膜性が劣る傾向があり、80重量部を超えると光感度が不十分となる傾向がある。

[0069] 上記(B)光重合性化合物の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、20～60重量部とすることが好ましく、30～55重量部とすることがより好ましい。この配合量が20重量部未満では光感度が不十分となる傾向があり、60重量部を超えると光硬化物(例えばレジスト硬化膜)が脆くなる傾向がある。

[0070] (B)成分中の必須成分である上記一般式(1)で表される光重合性化合物の配合割合は、光硬化物の被着体との密着性及び剥離時間を考慮すると、(B)成分の総量に対して、3～60重量%であることが好ましく、10～50重量%であることがより好ましく、15～40重量%であることが特に好ましい。この配合割合が3重量%未満では、金

属箔等の被着体に対する光硬化物(例えばレジスト硬化膜)の密着性が劣る傾向にあり、60重量%を超えると光硬化物の剥離に要する時間が長くなる傾向にある。

[0071] 上記(C)光重合開始剤の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましく、0.2～10重量部であることがより好ましい。この配合量が0.1重量部未満では光感度が不十分となる傾向があり、20重量部を超えると露光の際に感光性樹脂組成物の層等において、組成物の表面での吸収が増大して内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

[0072] また、本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、マラカイトグリーン等の染料、トリブロモフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などを(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して各々0.01～20重量部程度含有することができる。これらは、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

[0073] 本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N, N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分30～60重量%程度の溶液として塗布することができる。

[0074] 本発明の感光性樹脂組成物は、金属面上に液状レジストとして塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントの携帯で用いられることが好ましい。上記金属としては特に制限はないが、例えば、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金が挙げられる。これらの中では、レジスト硬化膜との密着性及び電子伝導性の見地から銅、銅系合金又は鉄系合金であることが好ましい。

[0075] 図1は本発明に係る好適な感光性エレメントの一実施形態を示す概略部分断面図である。感光性エレメント1は、支持体11上に上述の感光性樹脂組成物の層である感光層12が形成されてなり、さらに、保護フィルム13が感光層12上に積層されてなるものである。

[0076] 感光層12の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1～100 μm であることが好ましく、1～50 μm であることがより好ましい。この厚みが1 μm 未満では工業的に塗工困難な傾向があり、100 μm を超えると本発明の効果が小さくなり、接着力、解像度が低下する傾向がある。

[0077] 感光層12に対する波長365nmの紫外線の透過率が5～75%であることが好ましく、7～60%であることがより好ましく、10～40%であることが特に好ましい。この透過率が5%未満では感光層12の硬化後の密着性が劣る傾向があり、75%を超えると解像度が劣る傾向がある。上記透過率は、UV分光計により測定することができ、上記UV分光計としては、例えば、228A型Wビーム分光光度計(株式会社日立製作所製、商品名)等が挙げられる。

[0078] 感光性エレメント1の支持体11は、その厚みが5～25 μm であることが好ましく、8～20 μm であることがより好ましく、10～16 μm であることが特に好ましい。この厚みが5 μm 未満では現像前の支持体11剥離の際に該支持体11が破ける傾向があり、25 μm を超えると解像度が低下する傾向がある。

[0079] 支持体11のヘーズは0.001～5.0であることが好ましく、0.001～2.0であることがより好ましく、0.01～1.8であることが特に好ましい。このヘーズが2.0を超えると、解像度が低下する傾向がある。上記ヘーズはJIS K 7105に準拠して測定したものであり、例えば、NDH-1001DP(日本電色工業株式会社製、商品名)等の市販の濁度計などで測定が可能である。

[0080] 上記支持体11としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムなどが挙げられる。

[0081] 感光性エレメント1の保護フィルム13は、厚みが5～30 μm であることが好ましく、10～28 μm であることがより好ましく、15～25 μm であることが特に好ましい。この厚みが5 μm 未満ではラミネートの際に保護フィルム13が破れる傾向があり、30 μm を超えると廉価性に劣る傾向がある。

[0082] 保護フィルム13のフィルム長手方向の引張強さは13MPa以上であることが好ましく、13～100MPaであることがより好ましく、14～100MPaであることが更に好ましく、

15～100MPaであることが特に好ましく、16～100MPaであることが極めて好ましい。この引張強さが13MPa未満ではラミネートの際に保護フィルム13が破れる傾向がある。

[0083] 保護フィルム13のフィルム幅方向の引張強さは9MPa以上であることが好ましく、9～100MPaであることがより好ましく、10～100MPaであることが更に好ましく、11～100MPaであることが特に好ましく、12～100MPaであることが極めて好ましい。この引張強さが9MPa未満ではラミネートの際に保護フィルム13が破れる傾向がある。

[0084] 保護フィルム13のフィルム長手方向の引張強さが13MPa以上であり、かつ、フィルム幅方向の引張強さが9MPa以上であることがより好ましい。

[0085] 上記引張強さはJIS C 2318-1997(5. 3. 3)に準拠して測定することができ、例えば、東洋ポールドワイン株式会社製商品名テンシロン等の市販の引張強さ試験機などで測定が可能である。

[0086] また、支持体11及び保護フィルム13は、後に感光層から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであってはならないが、必要に応じて除去が可能な程度の処理(表面粗化処理など)を行ってもよい。更に支持体11、保護フィルム13は必要に応じて帯電防止処理が施されていてもよい。

[0087] なお、本発明に係る感光性エレメントは、上記感光性エレメント1の保護フィルム13が備えられていなくてもよい。

[0088] 支持体11と感光層12との2層からなる感光性エレメント(図示せず)、並びに支持体11と感光層12と保護フィルム13との3層からなる感光性エレメント1は、例えば、そのまま又は感光層の他の面に保護フィルムをさらに積層してロール状に巻きとつて貯蔵される。

[0089] 上記感光性エレメントを用いてレジストパターンを製造する方法としては、例えば、前記の保護フィルム13が存在している場合には、保護フィルム13を除去後、感光層12を加熱しながら回路形成用基板に圧着することにより積層する方法などが挙げられる。その方法を行う際、密着性及び追従性の見地から、減圧下で感光層12を回路形成用基板上に積層することが好ましい。積層される回路形成用基板の表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。感光層12の加熱温度は70～130°Cとすること

が好ましく、圧着圧力は、0.1～1.0MPa程度(1～10kgf/cm²程度)とすることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光層12を上述のように70～130°Cに加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性をさらに向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。

[0090] このようにして積層が完了した感光層12は、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクであるフォトマスクパターンを通して活性光線が必要な部分に、例えば画像状に照射される。また、NC制御されたスポット照射機を用いて、フィルムを通さず、直接活性光線を照射させる方法もある。

[0091] この際、感光層12上に存在する支持体11が活性光線に対して透明な場合には、そのまま、活性光線を照射してもよい。また、支持体11が活性光線に対して不透明の場合には、支持体11を除去することが好ましい。活性光線の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高压水銀灯、高压水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射する公知の光源が挙げられる。また、他にも写真用フラット電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いることができる。

[0092] 次いで、露光後の感光層12上に支持体11が存在している場合には、支持体11を除去した後、ウェット現像、ドライ現像等で未露光部を除去して現像し、レジストパターンを製造する。ウェット現像の場合は、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、例えば、スプレー、搖動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により現像する。現像液としては、アルカリ性水溶液等の安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられる。

[0093] 上記アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられる。また、現像に用いるアルカリ性水溶液としては、0.1～5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好

ましく挙げられる。また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは9ー11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。

[0094] 上記水系現像液としては、水又はアルカリ水溶液と一種以上の有機溶剤とからなるものが挙げられる。ここでアルカリ物質としては、上記物質の他、例えば、ホウ砂やメタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-ジアミノプロパノール-2、モルホリン等が挙げられる。現像液のpHは、レジストの現像が十分にできる範囲でできるだけ小さくすることが好ましく、pH8ー12とすることが好ましく、pH9ー10とすることがより好ましい。

[0095] 上記有機溶剤としては、例えば、三アセトンアルコール、アセトン、酢酸エチル、炭素数1ー4のアルコキシ基をもつアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。これらは、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。有機溶剤の濃度は、通常、2ー90重量%とすることが好ましく、その温度は、現像性に合わせて調整することができる。また、水系現像液中には、界面活性剤、消泡剤等を少量混入することもできる。

[0096] 上記有機溶剤系現像液としては、例えば、1, 1, 1-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、メチルイソブチルケトン、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの有機溶剤は、引火防止のため、1ー20重量%の範囲で水を添加することが好ましい。

[0097] また、必要に応じて2種以上の現像方法を併用してもよい。現像の方式には、ディップ方式、バトル方式、高圧スプレー方式等のスプレー方式、ブラッシング、スラッピング等がある。これらの中では、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

[0098] 現像後の処理として、必要に応じて60ー250°C程度の加熱又は0.2ー10mJ/c

m^2 程度の露光を行うことによりレジストパターンをさらに硬化して用いてもよい。

[0099] 現像後に行われる金属面のエッチングには、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液等を用いることができるが、エッチファクタが良好な点から塩化第二鉄溶液を用いることが望ましい。

[0100] 本発明の感光性エレメントを用いてプリント配線板を製造する場合、現像されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッチング、めっき等の公知方法で処理する。上記めっき法としては、例えば、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイスローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴(硫酸ニッケル-塩化ニッケル)めっき、スルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、ハード金めっき、ソフト金めっき等の金めっきなどが挙げられる。

[0101] 次いで、レジストパターンは、例えば、現像に用いたアルカリ性水溶液よりさらに強アルカリ性の水溶液で剥離することができる。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1—10重量%水酸化ナトリウム水溶液、1—10重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。剥離方式としては、例えば、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられ、これら浸漬方式及びスプレー方式を単独で使用してもよいし、併用してもよい。また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよい。

[0102] ここで、本発明のプリント配線板の製造法の好適な一実施形態を図2を参照しながら説明する。まず、図2のa工程では、図1に示す感光性エレメント1の保護フィルム13を剥離すると同時に、積層板などの絶縁板20及び金属箔30を積層してなる回路形成用基板50上に、金属箔30と感光層12とが直接接するようにして感光性エレメントを積層する。そして、支持体11を感光層12から剥離除去し積層体を得る。

[0103] 次いで、図2のb工程では、その積層体の感光層12にフォトマスク40を介して活性光線 $h\nu$ を照射し、感光層の所定部分を光硬化させる。フォトマスク40は活性光線 $h\nu$ に対する透明部41が後述する所望の配線パターン31と同様の形状を有している。したがって、活性光線 $h\nu$ の照射により、感光層12の露光部が硬化して配線パターン31と同様の形状を有する硬化部121を形成する。

[0104] その後、図2のc工程では、フォトマスク40の活性光線 $h\nu$ に対する非透明部42の存在により露光されず硬化していない感光層12の非硬化部122が、上述の現像処

理により除去される。これにより、回路形成用基板50の金属箔30上に所定のパターンを有する感光層の硬化部121が密着して形成され、レジスト硬化膜(レジストパターン)となる。

[0105] 次に、図2のd工程では、上述のエッチングにより、硬化部121に被覆されていない金属箔30の部分が除去され、硬化部121に被覆された部分31のみが絶縁板20上に残存する。

[0106] そして、図2のe工程では、上述の強アルカリ性の水溶液等を用いて硬化部121を剥離除去し、所望の配線パターン31を絶縁板20上に備えたプリント配線板60を得る。

[0107] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

実施例

[0108] 以下、本発明を実施例により説明する。

[0109] (実施例1、2及び比較例1、2)

表1に示す(A)成分のバインダーポリマー(a)を含む溶液、表2に示す(B)成分、(C)成分及びその他の添加剤成分を同表に示す混合比(重量比)となるように混合し、感光性樹脂組成物の溶液を得た。バインダーポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーエミッショクロマトグラフィー(GPC)により、標準ポリスチレンを用いた検量線から換算した。GPCの条件は、以下に示す。

[0110] [GPC条件]

ポンプ:日立 L-6000型(株式会社日立製作所製)

カラム:Gelpack GL-R420 + Gelpack GL-R430 + Gelpack GL-R440(計3本)(以上、日立化成工業株式会社製、商品名)

溶離液:テトラヒドロフラン

測定温度:室温

流量:2.05mL/分

検出器:日立 L-3300型RI(株式会社日立製作所製)

[0111] [表1]

(A)成分を含む溶液					
メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ステレン=28/60/12(重量比)の共重合体であるバインダーポリマー(a)を、メチルセロソルブ/トルエン=6/4(重量比)の混合溶媒に、不揮発成分50重量%になるよう溶解させた溶液(バインダーポリマー(a)の物性:重量平均分子量60,000、ガラス転移温度124°C、酸価183mgKOH/g)					
メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ステレン=28/60/12(重量比)の共重合体であるバインダーポリマー(b)を、メチルセロソルブ/トルエン=6/4(重量比)の混合溶媒に、不揮発成分50重量%になるよう溶解させた溶液(バインダーポリマー(b)の物性:重量平均分子量55,000、ガラス転移温度124°C、酸価183mgKOH/g)					
メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ステレン=28/60/12(重量比)の共重合体であるバインダーポリマー(c)を、メチルセロソルブ/トルエン=6/4(重量比)の混合溶媒に、不揮発成分50重量%になるよう溶解させた溶液(バインダーポリマー(c)の物性:重量平均分子量40,000、ガラス転移温度124°C、酸価183mgKOH/g)					
メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ステレン=28/60/12(重量比)の共重合体であるバインダーポリマー(d)を、メチルセロソルブ/トルエン=6/4(重量比)の混合溶媒に、不揮発成分50重量%になるよう溶解させた溶液(バインダーポリマー(d)の物性:重量平均分子量100,000、ガラス転移温度124°C、酸価183mgKOH/g)					
メタクリル酸/メタクリル酸メチル/ステレン=22/72/6(重量比)の共重合体であるバインダーポリマー(e)を、メチルセロソルブ/トルエン=6/4(重量比)の混合溶媒に、不揮発成分50重量%になるよう溶解させた溶液(バインダーポリマー(e)の物性:重量平均分子量100,000、ガラス転移温度120°C、酸価144mgKOH/g)					

[0112] [表2]

		実施例		比較例	
		1	2	1	2
(A)成分	バインダーポリマー(a)	60 *1	60 *1	60 *1	60 *1
(B)成分	A-GLY-0606PE *2	10	—	—	—
	A-GLY-0909PE *3	—	10	—	—
	BPE-500 *4	30	30	40	—
	APG-400 *5	—	—	—	40
(C)成分	2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体	3.0			
	N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン	0.15			
発色剤	ロイクリスタルバイオレット	0.5			
	トリプロモフェニルスルファン	0.5			
染料	マラカイトグリーン	0.05			
	メチルエチルケトン	10			
溶剤	トルエン	10			
	メタノール	5			

[0113] *1: 固形分としての重量部

*2: 上記一般式(2)において、R¹=水素原子、X¹=プロピレン基、X²=エチレン基、1+m+n=6(平均値)、p+q+r=6(平均値)である化合物(新中村化学工業株式会社製、商品名)

*3: 上記一般式(2)において、R¹=水素原子、X¹=プロピレン基、X²=エチレン基、1+m+n=9(平均値)、p+q+r=9(平均値)である化合物(新中村化学工業株式会社製、商品名)

*4: 2',2'-ビス(4-メタクリロキシベンタエトキシフェニル)プロパン(新中村化学工業株式会社製、商品名)

*5:ポリプロピレングリコールジアクリレート(プロピレングリコール鎖($-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$)の繰返し数=7(平均値))(新中村化学工業株式会社製、商品名)

[0114] 次いで、得られた感光性樹脂組成物の溶液を、16 μm 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム(ヘーズ:1. 7%、商品名GS-16、帝人株式会社製)上に均一に塗布し、100°Cの熱風対流式乾燥機で10分間乾燥した後、ポリエチレン製保護フィルムで保護し感光性エレメントを得た。感光層の乾燥後の厚みは30 μm であった。

[0115] 一方、銅箔(厚み35 μm)を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張り積層板(日立化成工業株式会社製、商品名MCL-E-679)の銅表面を、#600相当のブラシを持つ研磨機(三啓株式会社製)を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得られた銅張り積層板を80°Cに加温し、保護フィルムを剥離しながら、その銅表面上に上記感光層を110°Cのヒートロールを用い1. 5m/分の速度でラミネートした。

[0116] 密着性を評価するために、ストーファーの21段ステップタブレットを有するフォトツールと密着性評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が6/400-47/400(単位: μm)の配線パターンを有するフォトツールとを密着させたものを準備した。そして、ストーファーの21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が7. 0となるエネルギー量で、それらのフォトツールを介して、ラミネートされた上記感光層の露光を行った。ここで、密着性は、現像処理によってラインの欠け、剥がれ及び擦れのないライン幅の最も小さい値により評価した。密着性の評価は数値が小さいほど良好な値であり、その結果を表3に示す。

[0117] [表3]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
密着性 (μm)	20	20	25	25
解像度 (μm)	35	35	35	40
クロスカット性	10	10	8	8

[0118] また、解像度を評価するために、ストーファーの21段ステップタブレットを有するフォトツールと解像度評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が6/6-47/47(単位: μm)の配線パターンを有するフォトツールとを密着させたものを準備した。そして、ストーファーの21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が7. 0となるエネルギー量、それらのフォトツールを介して、ラミネートされた上記感光層の露光を行つ

た。ここで、解像度は、現像処理によって未露光部をきれいに除去することができたライン幅間のスペース幅の最も小さい値により評価した。解像度の評価は数値が小さいほど良好な値であり、その結果を表3に示す。

[0119] また、ストーファー21段ステップタブレットで7段を示す露光量で、感光層を露光、現像し、クロスカット試験(JIS-K-5400)を行った。結果を表3に示す。クロスカット試験とは、感光性エレメントが積層された回路形成用基板の中央に、カッターガイドを用いて、直交する縦横11本ずつの平行線を1mmの間隔で引き、1cm²の正方形範囲の中に100個の正方形ができるように碁盤目状の切り傷をつけ、傷の状態を評価することである。なお、切り傷は、カッターナイフの刃先を感光性エレメントに対して35～45°の範囲の一定角度に保ち、感光層を貫通して回路形成用基板に届くように、切り傷1本について0.5秒かけて等速に引いた。傷の状態の評価は以下の通りである。

[0120] 10点: 切り傷の1本ごとが細く、両面が滑らかであり、切り傷の交点と正方形の一目一目に剥がれがない。
8点: 切り傷の交点にわずかな剥がれがあり、正方形の一目一目には剥がれがなく、欠損部の面積が全正方形面積の5%以内である。
6点: 切り傷の両側と交点とに剥がれがあり、欠損部の面積が全正方形面積の5～15%である。
4点: 切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積が全正方形面積の15～35%である。
2点: 切り傷による剥がれの幅が4点よりも広く、欠損部の面積が全正方形面積の35～65%である。
0点: 欠損部の面積が全正方形面積の65%以上である。

[0121] 表2からも明らかのように、実施例1、2に係る感光層は、密着性及び解像度に優れ、かつクロスカット性も良好であった。

[0122] (実施例3～9、比較例3～5)
表1に示す(A)成分のバインダーポリマー(b)、(c)又は(d)を含む溶液、表4に示す(C)成分及びその他の添加剤成分を同表に示す混合比(重量比)となるように混

合し、ここに(B)成分を同表に示す混合比(重量比)で溶解させ、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

[0123] [表4]

		実施例						比較例				
		3	4	5	6	7	8	9	3	4	5	
(A)成分	バインダーポリマー(b)	60 *6	60 *6	—	—	—	—	—	60 *6	—	—	
	バインダーポリマー(c)	—	—	60 *8	60 *8	—	—	—	—	60 *6	—	
	バインダーポリマー(d)	—	—	—	—	60 *6	60 *6	—	60 *6	—	—	
	バインダーポリマー(e)	—	—	—	—	—	—	80 *6	—	—	—	
(B)成分	BPE-500 *7	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
	APG-100 *8	—	—	—	—	—	—	—	10	10	10	
	A-GLY-3E *9	10	—	10	—	10	—	10	—	—	—	
(C)成分	A-GLY-SE *10	—	10	—	10	—	10	—	—	—	—	
	2-(2-クロロフェニル)-4,5-ジエニル-1-アクリル酸アリル2量体	3.0									0.16	
	N,N'-アリエチレン-4,4'-ジアノベンゾフェン	0.16										
着色剤	ロイコクリスマルバイオレット	0.5									0.06	
溶剤	マラカイトグリーン	0.06										
	メチルエチルケトン	10										
	トルエン	10										
	メタノール	5										

[0124] *6: 固形分としての重量部

*7: 2, 2'-ビス(4-メタクリロキシベンタエトキシフェニル)プロパン(新中村化学工業株式会社製、商品名)

*8: ポリプロピレングリコールジアクリレート(プロピレングリコール鎖($-O-CH(CH_3)-CH_2-$)の繰返し数=7(平均値))(新中村化学工業株式会社製、商品名)

*9: 上記一般式(1)において、 R^1 =水素原子、X=エチレン基、 $i+j+k=3$ (平均値)である化合物(新中村化学工業株式会社製、商品名)

*10: 上記一般式(1)において、 R^1 =水素原子、X=エチレン基、 $i+j+k=9$ (平均値)である化合物(新中村化学工業株式会社製、商品名)

[0125] 次いで、得られた感光性樹脂組成物の溶液を、 $16\ \mu m$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム(ヘーズ: 1.7%、商品名GS-16、帝人株式会社製)上に均一に塗布し、 $100^{\circ}C$ の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥した後、ポリエチレン製保護フィルムで保護し感光性エレメントを得た。感光層の乾燥後の厚みは $40\ \mu m$ であった。

[0126] 一方、銅箔(厚み $35\ \mu m$)を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張り積層板(日立化成工業株式会社製、商品名MCL-E-679)の銅表面を、#600相当のブラシを持つ研磨機(三啓株式会社製)を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得られた銅張り積層板を $80^{\circ}C$ に加温し、保護フィルムを剥離しながら、その銅表面上に上記感光性層を $110^{\circ}C$ のヒートロールを用い $1.5m/\text{分}$ の速度でラミネートした。

[0127] 密着性、解像度及びクロスカット性は、実施例1、2及び比較例1、2と同様にして評

価した。結果を表5に示す。

[0128] [表5]

	実施例							比較例		
	3	4	5	6	7	8	9	3	4	5
密着性 (μm)	27	27	27	27	27	27	30	32	32	32
解像度 (μm)	40	40	37	37	45	45	47	47	45	42
クロスカット性	8	8	8	8	8	8	8	6	6	6
テント破れ率 (%)	25	20	30	25	20	15	20	40	50	60

[0129] また、1.6mm厚の銅張積層板に直径4mmの穴を3個有する基材に感光性樹脂組成物の積層体を両面にラミネートし、上記エネルギー量で露光を行い、60秒間の現像を2回行った。現像後、穴合計18個の穴破れ数を測定し、下記式(4)で定義されるテント破れ率として評価し、これをテント信頼性の指標とした。

$$\text{テント破れ率(%)} = (\text{穴破れ数(個)} / 18(\text{個})) \times 100 \quad (4)$$

[0130] 表5から明らかなように、実施例3～8に係る感光層は、密着性及びクロスカット性に優れ、かつテント性に優れるものであった。

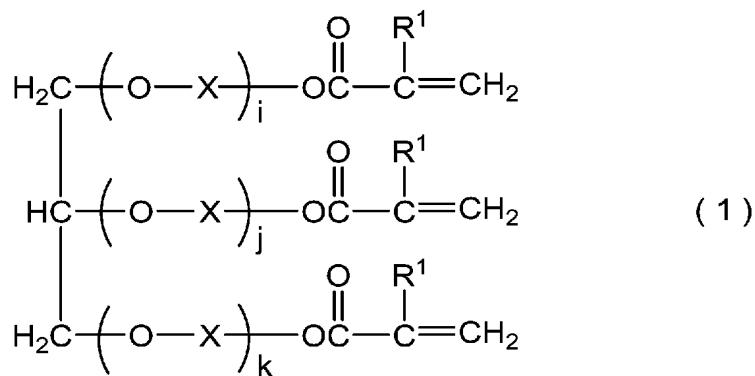
産業上の利用可能性

[0131] 本発明によると、特に十分に密着性に優れるレジスト硬化膜を与えることができる感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法を提供することができる。

請求の範囲

[1] (A) バインダポリマー、
 (B) 分子内に少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、及び
 (C) 光重合性開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物であつて、
 前記(B)成分が下記一般式(1)で表される化合物を含有する、感光性樹脂組成物。
 。

[化5]

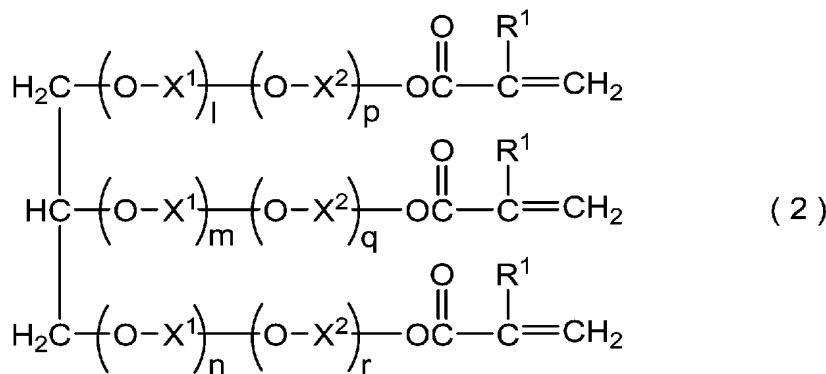


(式中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つのXは各々独立に炭素数2～6のアルキレン基を示し、i、j及びkは、各々独立に1～14の整数である。)

[2] 前記(B)成分において、前記アルキレン基がエチレン基又はプロピレン基である、請求項1記載の感光性樹脂組成物。

[3] 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(2)で表される化合物である、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

[化6]



(式中、3つのR¹は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、3つのX¹及び3つのX²は各々独立に炭素数2～6のアルキレン基を示し、l、m、n、p、q及びrは、各々独立に1～7の整数である。)

- [4] 前記(B)成分において、同一鎖上にある前記X¹及びX²は互いに異なるアルキレン基である、請求項3記載の感光性樹脂組成物。
- [5] 前記(B)成分において、前記X¹及びX²のいずれか一方がエチレン基であり、他方がプロピレン基である、請求項3又は4に記載の感光性樹脂組成物。
- [6] 前記(B)成分において、前記l、m、n、p、q及びrは、各々独立に1～3の整数である、請求項3～5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [7] 前記(A)成分の重量平均分子量が10,000～95,000である請求項1～6のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [8] 前記(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対し、前記(A)成分の配合量が40～80重量部、前記(B)成分の配合量が20～60重量部、及び前記(C)成分の配合量が0.1～20重量部である、請求項1～7のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [9] 前記(B)成分の総量に対し、前記一般式(1)で表される化合物の配合割合が5～60重量%である、請求項1～8のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [10] 支持体と、該支持体上に形成された請求項1～9のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光層と、を備える、感光性エレメント。
- [11] 前記支持体の厚みが5～25 μmである、請求項10記載の感光性エレメント。
- [12] 前記支持体のヘーズが0.001～5.0である、請求項10又は11に記載の感光性

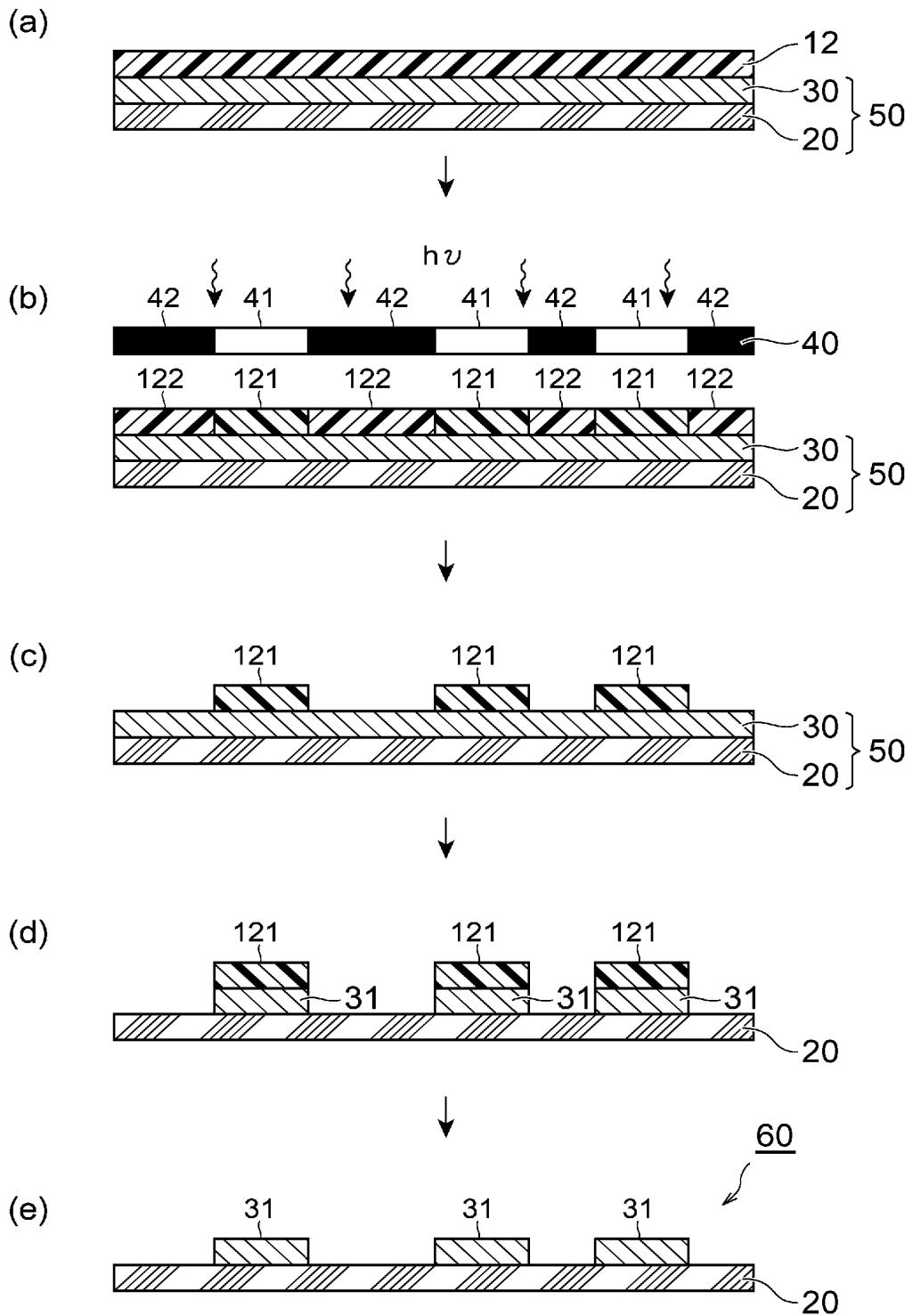
エレメント。

- [13] 前記感光層に対する波長365nmの紫外線の透過率が5～75%である、請求項10～12のいずれか一項に記載の感光性エレメント。
- [14] 前記感光層上に更に保護フィルムを備える、請求項10～13のいずれか一項に記載の感光性エレメント。
- [15] 前記保護フィルムの厚みが5～30 μ mである、請求項14記載の感光性エレメント。
- [16] 前記保護フィルムのフィルム長手方向の引張強さが13MPa以上である、請求項14又は15に記載の感光性エレメント。
- [17] 前記保護フィルムのフィルム幅方向の引張強さが9MPa以上である、請求項14～16のいずれか一項に記載の感光性エレメント。
- [18] 回路形成用基板上に、請求項10～13のいずれか一項に記載の感光性エレメントにおける感光層を積層し、該感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を光硬化せしめた後、前記感光層の前記露光部以外の部分を除去する、レジストパターンの製造法。
- [19] 請求項14～17のいずれか一項に記載の感光性エレメントにおける保護フィルムを剥離すると同時に、回路形成用基板上に前記感光性エレメントにおける感光層を積層し、該感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を光硬化せしめた後、前記感光層の前記露光部以外の部分を除去する、レジストパターンの製造法。
- [20] 請求項18又は19に記載のレジストパターンの製造法によりレジストパターンの形成された回路形成用基板を、エッチング又はめつきする、プリント配線板の製造法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁷ G03F7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁷ G03F7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-34901 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 February, 1993 (12.02.93), Full text & DE 4224938 A1	1-3, 6, 8, 10, 14-17 7, 11-13
Y	JP 2003-131370 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 May, 2003 (09.05.03), Par. Nos. [0013], [0035] to [0037] (Family: none)	7, 11-13
X	JP 6-242603 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 September, 1994 (02.09.94), Full text (Family: none)	1-6, 8, 10, 14-20 7, 11-13
Y		

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2004 (21.10.04)Date of mailing of the international search report
09 November, 2004 (09.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 G03F7/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1. 7 G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-34901 A (富士写真フィルム株式会社) 1993. 02. 12, 全文 & DE 4224938 A1	1-3, 6, 8, 10, 1 4-17 7, 11-1 3
Y		
Y	JP 2003-131370 A (日立化成工業株式会社) 2003. 05. 09, 【0013】 , 【0035】 ~【0037】 (ファミリーなし)	7, 11-1 3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 2004

国際調査報告の発送日

09.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中澤 俊彦

2H

9221

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 6-242603 A (日立化成工業株式会社) 1994. 09. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-6, 8, 10, 14- 20 7, 11-1 3
Y		